

(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

B-75

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61146392 A

(43) Date of publication of application: 04.07.88

(51) Int. Cl.

C02F 1/72

(21) Application number: 69267483

(22) Date of filing: 20.12.84

(71) Applicant: NGK INSULATORS LTD

(72) Inventor: MATSUBARA KIYAMU

## (54) TREATMENT OF WASTE WATER CONTAINING COD

## (57) Abstract

PURPOSE: To reduce remarkably COD and BOD by oxidizing waste water contg. hardly-decomposable COD with a Fenton's reagent, adding an alkali to the treated liq. to regulate the pH to a specified value, aerating, then sedimenting, and separating the liq. into flocs and supernatant liq.

CONSTITUTION: An acid, hydrogen peroxide, and ferrous sulfate are added to waste contg. COD and agitated to regulate the pH to  $\leq 3.5$ , the liq. is oxidized

with a Fenton's reagent, then an alkali is added to regulate the pH to  $\geq 10$ , the obtained liq. with adjusted pH is aerated for 1W2hr at the aeration rate of  $0.3W1.5m^3/hr.m^3$ , and then the liq. is separated by sedimentation into sludge and supernatant water. Namely, residual hydrogen peroxide (residual COD) incapable of being removed by the conventional technique is removed in the Fenton treatment. Furthermore,  $CaCO_3$  causing the formation of scales in a pipeline is removed by the operation, total nitrogen is removed, and metals such as  $Fe(OH)_2$  incapable of being removed in the neutral pH region can be removed.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&amp;Japio

日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑨公開特許公報(A)

昭61-146392

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和61年(1986)7月4日

C 02 F 1/72

6816-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 COD含有廃水の処理方法

①特 願 昭59-267463

②出 願 昭59(1984)12月20日

⑥発 明 者 松 原 権 半田市新宮町4丁目90番地32

⑦出 願 人 日本碍子株式会社 名古屋市瑞穂区須田町2番56号

⑧代 理 人 弁理士 杉村 曉秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 COD含有廃水の処理方法

2. 特許請求の範囲

1. COD含有廃水に酸、過酸化水素および硫酸第1鉄を加え攪拌してpHを3.5以下にしフェントン処理した後、アルカリを加えてpHを10以上とし、得られたpH調整水を曝気槽に移し曝気し、次いで沈降分離して汚泥と上澄水とに分離することを特徴とするCOD含有廃水の処理方法。

2. 曝気量が $0.3 \sim 1.5 \text{ m}^3 / \text{Hr}$ 、 $\text{m}^3$ 曝気槽で、曝気時間が1～2時間である特許請求の範囲第1項記載のCOD含有廃水の処理方法。

3. フェントン処理後の廃水のpHを10.5～12とする特許請求の範囲第1項または第2項記載のCOD含有廃水の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はCOD含有廃水、特に難分解性COD

含有廃水の処理方法に関するものである。

(従来の技術)

近年、公共用水域における水質汚濁防止に対する社会的要請の高まるに伴い、各種廃水処理方法、装置が提案されてきた。この内難分解性COD含有廃水の処理に関して「水処理技術」第23巻、第12号、第13～22頁(日本水処理技術研究会、昭和57年12月15日発行)および「環境技術」第11巻、第4号、第53～65頁(環境技術研究会、昭和57年4月30日発行)に、フェントン処理およびフェントン法と活性汚泥法との組合せ処理による難分解性有機化合物廃水の処理技術が記載されている。

一般にフェントン処理は、過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の酸化力を利用した難分解性CODを処理する方法である。従来のフェントン法では、第3図に示すように、難分解性COD含有廃水(原水)に硫酸第1鉄、過酸化水素を加え、酸にてpHを3.5以下に調整して1～3時間反応を攪拌することにより行なわれる。そしてこの酸化

水素が、硫酸第1鉄 触媒として難分解性CODに作用し、COD処理する。次いで処理後の液をpH = 7~7.5に中和し、鉄等のフロック(汚泥)を形成し、0.5~1時間静置して処理水とフロックを分離する。

(発明が解決しようとする問題点)

このような従来のフェントン法を用いる難分解性COD含有廃水の処理法においては、フェントン処理後、処理液のpHを7~7.5に調整して処理水とするので、過酸化水素の過剰添加の場合あるいは過酸化水素の必要量が時間によって変動する場合などには過酸化水素が残留し、かえってCOD、BODを高めることがあり、必ずしも満足のかく廃水処理が行われないという問題点がある。(問題点を解決するための手段)

本発明はCOD含有廃水、特に難分解性COD含有廃水をフェントン酸化処理した後、処理液にアルカリを加えてpHを10以上にし、更に曝気したのち沈降分離し、フロックと上澄水とに分離することにより、CODおよびBODを著しく低下

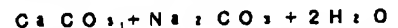
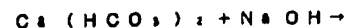
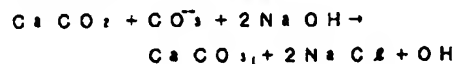
させることができることを知見したことに基づく。

本発明の方法においては、第1図に示すように従来のフェントン処理と同様に、難分解性COD含有水を過酸または硫酸にてpHを3.5以下に調整し、次いでこれに過酸化水素および硫酸第1鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )を添加し、1~3時間、例えば60rpmで3時間攪拌しフェントン処理を行い、処理後pHを10以上、好ましくは10.5~12に調整し、調整後、処理液を曝気槽において好ましくは槽1 $\text{m}^3$ 当り0.3~1.5 $\text{m}^3/\text{Hr}$ の曝気量で1~2時間曝気する。この曝気量が少いほど曝気時間を長くする。曝気後静置して上澄水を分離し、上澄水は過酸または硫酸にて中和し、処理水とし、沈降汚泥は更に静置して上澄水を戻水に戻す。

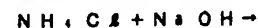
上記処理においては、(イ)過酸化水素の添加量は水質により異なるが最初0~2000 $\text{mg/l}$ の範囲で3段階添加し、水質結果から増減して正式なデータを取る。(ロ)硫酸第1鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )の添加量は一般に過酸化水素量の80~

100%の添加で良いがフェントン処理、曝気時の過酸化水素分解(COD減少)反応、沈降処理の際の殺菌性が悪い場合は増加する。(ハ)フェントン処理の際のpHは、前記の如く一般に3.5以下が良いとされている。(ニ)残留過酸化水素を分解するにはpH11付近の後アルカリがよく、弱アルカリでは分解速度が遅い。第2図に曝気時間と残留 $\text{H}_2\text{O}_2$ 量の関係を示すが、図示するように曝気時の過酸化水素分解(COD減少)反応には $\text{Fe}^{2+}$ が存在しないと分解速度が遅くなる。

本発明の方法においてフェントン処理後の液のpHを10以上とするが、10未満では過酸化水素の分解速度が1/10に低下するので好ましくない。また中性で析出しにくい金属の析出たとえば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 等の析出はpHが約10.5以上であり、10.5~12の範囲にすることにより、鉄等のフロックの形成、中性では析出しにくい $\text{CaCO}_3$ 等のフロックの形成



残留過酸化水素の分解性の促進並びにアンモニア性窒素のストリッピング



の促進が行われるので10.5~12とするのが好ましい。

次にpHが10以上に調整された液を曝気するが、この曝気により残留過酸化水素が分解され、アンモニア性窒素のストリッピングおよび金属フロックの成長が行われる。この曝気における曝気量は前記の如く0.3~1.5 $\text{m}^3/\text{Hr}$ 、 $\text{m}^3$ 槽とするのが好ましいが、この理由は0.3未満では残留過酸化水素の分解が不十分であると共にフロックが沈降し、逆に1.5を超えると金属フロックが細分化して沈降性が悪くなるためである。また曝気時間の好適範囲は1~2時間であるが、1時間未満

では残留遊離化水素の分解が不十分であり、一方2時間を経ると成長した金属のフロックが凝分化して好ましくない。

#### (実施例)

本発明を次の実施例および比較例により説明する。

#### 実施例

ゴミ埋立地排水(原水)につき、第1表に示すNo. 1~3の試験を行った。各試験において原水200ℓを200ℓ容量のステンレスドラム缶に入れた。このドラム缶に攪拌機をセットし60rpmで攪拌した。次いで原水につき1000mg/ℓの硫酸(10%)を加え、pHを3に調整し、この導液に第1表に示す分量でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O(100%)の順に加え、このまま60rpmで3時間攪拌を継続した。

3時間の処理後夫々第1表に示す分量のNaOH(10%)を加えpHを11に調整した。このpH調整水を曝気槽(0.3m×0.3m×高さ2.5m:散気板付き)に移し、100ℓ/Hr

(0.8m<sup>3</sup>/Hr・m<sup>3</sup>曝気槽)で1.5時間曝気した。

曝気後、30分静置し、上澄水を傾斜法で分離し、先の200ℓ容量ステンレスドラム缶に移し、夫々第1表に示す分量から1000mg/ℓを引いた残量の硫酸(10%)を加えpHを7.5~8に調整し処理水とした。原水および処理水の分析を行い、得た結果を第1表に併記する。

第1表

	原水	No. 1	No. 2	No. 3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加量(mg/ℓ)	—	1220	1360	1440
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量(%)	—	500	1000	1500
FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O 添加量(%)	—	400	800	1200
NaOH 添加量(%)	—	700	2000	2360
pH	6.8	8.0	7.9	7.8
SS(汚濁物質)(mg/ℓ)	36	22	18	11
COD(%)	217	182	102	90
BOD(%)	697	606	477	227
T-N(%)	105	65	61	61
Ca(%)	423	327	285	244

この処理においてBODもCODとほぼ同じ除去性を示す。

また窒素除去については排水中の窒素(N)はアンモニア性Nと有機性Nがほとんどである。この中の有機性Nがフェントン処理によりアンモニア性Nに変わり、pH11で曝気することによってもともと存在したアンモニア性Nと共にアンモニアストリッピングにより除去され、T-Nの減少を示し、CaCO<sub>3</sub>の除去については、排水中にはCaが溶解度の高いCaCl<sub>2</sub>およびCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>として存在する。これをpH11に調整して曝気することにより、CaCl<sub>2</sub>はもともと排水中に存在しているCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及び曝気により供給されたCO<sub>2</sub>と結合して溶解度の低いCaCO<sub>3</sub>となって除去されCa(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>もNaOHと反応してCaCO<sub>3</sub>になるのので著しい低下を示している。

#### 比較例

実施例と同様のゴミ埋立地排水(原水)につき、第2表に示すNo. 1~3の試験を行った。各試

第 2 表

	原 水	No. 1	No. 2	No. 3
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加量 (mg/l)	—	1000	1000	1000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 ( " )	—	500	1000	1500
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O 添加量 ( " )	—	400	800	1200
NaOH 添加量 ( " )	—	850	1100	1350
pH	6.8	7.8	7.5	7.5
SS (mg/l)	36	24	18	15
COD ( " )	217	208	216	170
BOD ( " )	667	667	500	420
T-N ( " )	105	100	96	95
Ca ( " )	423	385	392	370

原とも原水 200ℓ を実施例と同様のステンレスドラム缶に入れ攪拌した。次いで原水につき第 2 表に示す分量の硫酸 (10%) を添加し、pH を 3 に調整し、この溶液に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)、FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (100%) の順に添加し、このまま 60rpm で 3 時間攪拌を継続した。3 時間の処理後第 2 表に示す分量の NaOH (10%) を添加し pH を 7.5 に調整し処理水とした。原水および処理水の分析を行い、得た結果を第 2 表に併記する。

第 1 表および第 2 表の結果から、実施例の方法により、従来のフェントン法による比較例の方法より著しく優れた処理効果が得られたことが明らかである。

(発明の効果)

以上説明してきたように本発明の COD 含有廃水処理方法はフェントン処理を行った後、処理液の pH を 10 以上に調整し、曝気し、沈降させ、次いで上澄液を中和して処理水として排出する構成としたため、従来技術では対応し得なかったフェントン処理における残留過酸化水素を除去 (残留 COD 除去) し、更にこの操作に伴って配管スケールの原因となる CaCO<sub>3</sub> の除去、トータル窒素 (T-N) の除去、中性 pH 域では除去不能な Fe(OH)<sub>3</sub> 等の金属等も除去できるようになったという効果が得られる。従って本発明の方法は有機廃水の廃水処理、特に難分解性 COD 含有廃水処理に利用でき、従って腐敗処理、窒素除去も必要なゴム腐立地廃水処理に有効である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の方法の工程図、

第 2 図は曝気時間と残留 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量の関係を示す線図、

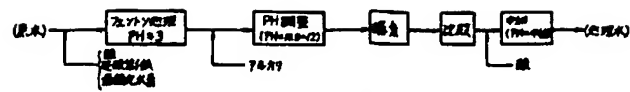
第 3 図は従来の廃水フェントン処理法の工程図である。

特許出願人 日本碍子株式会社

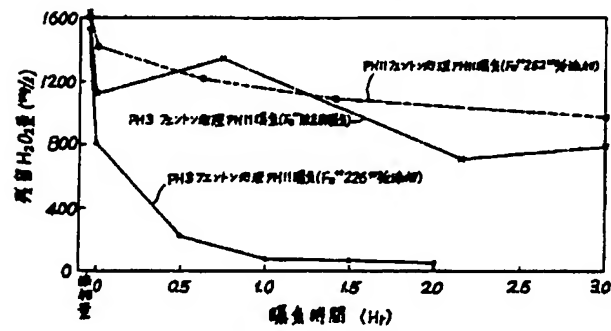
代理人弁護士 杉 村 義 男

同 弁護士 杉 村 興 作

第 1 図



第 2 図



第 3 図

